UEBER

EINIGE

AZO- UND AZOXYDERIVATE

DES

TOLUOLS UND BENZOLS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWUERDE

AN DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITAET ZU FREIBURG

VORGELEGT VON

RUDOLF PITSCHKE

AUS BONN.

BONN, 1885.

DRUCK VON P. NEUSSER.

MEINEN LIEBEN ELTERN.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0110

Bei Einwirkung von methyl-alkoholischem Natron auf Nitrobenzol hatte Klinger[1]) sehr gute, sichere Ausbeuten an Azoxybenzol erhalten und zwar war die Reaction unter Bildung von ameisensaurem Salz, also nach folgender Gleichung verlaufen:

$$4\,C_6H_5NO_2 + 3\,CH_3ONa = 2\,(C_6H_5N)_2O + 3\,HCO_2Na + 3\,H_2O$$

In der Hoffnung, p-Azoxytoluol darstellen zu können — über welches, ebenso wie über o-Azoxytoluol, nur spärliche und mit einander in Widerspruch stehende Angaben vorlagen[2]) —, behandelte Klinger alsdann[3]) in gleicher Weise wie Nitrobenzol das p-Nitrotoluol. Dieses zeigte jedoch ein vollkommen abweichendes Verhalten. An Stelle des erwarteten p-Azoxytoluols bildete sich eine rothe, amorphe, indifferente Substanz $C_{14}H_{13}N_2O$, welche bei energischer Reduction in p-Toluidin und ein Toluylenamin $C_{14}H_{12}(NH_2)_2$ zerfiel und demnach aus einem Toluylenazoxytolyl

$$C_{14}H_{12}\begin{matrix}-N_2O-C_6H_4CH_3\\-N_2O-C_6H_4CH_3\end{matrix}$$

bestand. Also wie beim Nitrobenzol, so entsteht auch

1) Ber. 1882, 865.

2) Petriew, Ber. 1871, 934; 1873, 557; Zeitschrft. Chém. 1870, 264; Melms, Ber. 1870, 551. Angaben über m-Azoxytoluol fehlen bis jetzt gänzlich.

3) Ber. 1883, 941.

hier eine Azoxyverbindung; in diesem Falle jedoch wird die Reduction der Nitrogruppe nicht ausschliesslich durch das „Methyl" des Natriumalkoholats besorgt, sondern auch der aromatische Complex ($-C_6H_4CH_3$) nimmt an derselben Theil, und die Nebenproducte der Reaction, Azo- resp. Azoxysäuren, zeigen, dass auch in ihm die Methylgruppe in Mitleidenschaft gezogen wird. Ueber die nähere Constitution des Toluylenamins ist mit Sicherheit bis jetzt nichts bekannt; Klinger vermuthet, dass hier, wie in so vielen anderen Fällen, die Condensation zu einem Methanderivat geführt habe, dass also in der Base ein p-Diamido-tolyl-phenyl-methan

$$CH_2 \begin{matrix} -C_6H_4-NH_2 \\ -C_6H_3(CH_3)-NH_2 \end{matrix}$$

vorliege; das Toluylen-azoxytolyl würde dann eine gemischte Azoxyverbindung sein, als deren Generatoren dieses Methan-derivat und p-Toluidin betrachtet werden könnten:

$$CH_2 \begin{matrix} -C_6H_4-N_2O-C_6H_4CH_3 \\ -C_6H_3(CH_3)-N_2O-C_6H_4CH_3 \end{matrix}$$

Mit dieser Azoxyverbindung schien eine Substanz nicht nur ihrer Zusammensetzung, sondern auch mancher ihrer Eigenschaften nach in Beziehung zu stehen, zu der Barsilowsky[1]) und etwas später Perkin[2]) durch Oxydation von p-Toluidin gelangten; eine Vermuthung, die sich um so mehr aufdrängte, als ja von vornherein nicht unwahrscheinlich war, dass aus einem aromatischen Amin und aus der entsprechenden Nitroverbindung

1) Ber. 1873, 1209; 1875, 695; f. 1877, 2092; f. 1878, 2153; **Ann. Chem. 207,** 102.

2) J. Chem. Soc. 1880, 546; Ber. 1880, 1874.

— aus jenem durch gelinde Oxydation, aus dieser durch Reduction — wenn nicht dieselben, so doch nahe verwandte Körper sich würden darstellen lassen.

Barsilowsky hat p-Toluidin auf verschiedene Weise oxydirt; anfangs mit Kaliummanganat, später mit Ferricyankalium, durch welches er bessere Ausbeuten erzielte. In jedem Falle bildeten sich neben harzigen Substanzen p-Azotoluol und eine schön krystallisirende, schwerlösliche Verbindung, welche Barsilowsky anfangs als isomeres oder polymeres Azotoluol

$$\begin{array}{l} C_7H_7 - N - N - C_7H_7 \\ \quad\quad\; | \quad\; | \\ C_7H_7 - N - N - C_7H_7, \end{array}$$

später als Polydehydro-p-azotoluol

$$\begin{array}{l} C_7H_6 - N = N - C_7H_7 \\ \quad\; | \\ C_7H_6 - N = N - C_7H_7 \end{array}$$

betrachtet.

In dieser Beziehung sind die Angaben und Ansichten Barsilowsky's ungemein schwankend und nicht sehr klar, wie z. B. aus folgender Stelle hervorgeht: „Der Körper kann aber auch ein Polymeres des Azotoluols sein und seine Formel ist dann n (C_7H_7N); er würde sich dann aus dem p-Toluidin in einer verwickelteren Reaction bilden — es würde nicht nur von der Amidogruppe, sondern auch vom Kohlenwasserstoffrest Wasserstoff abgespalten werden“ [1]).

Barsilowsky übersieht hier vollständig, dass alsdann entweder die empirische Formel C_7H_7N nicht

1) Ann. Chem. **207**, 108.

richtig — und Barsilowsky gibt ja, wie schon erwähnt, am Schlusse seiner Abhandlung der wasserstoffärmeren $(C_{14} H_{13} N_2)n$ den Vorzug — oder dass die von ihm beschriebene Substanz keine Azo-, sondern eine Amidoazo- resp. Hydrazoverbindung ist.

Jedenfalls ergibt sich ihm als Resultat seiner ganzen Untersuchung, dass bei der Oxydation von p-Toluidin ein Azokörper entsteht, welcher basische Eigenschaften nicht besitzt, mit Säuren aber sich sehr leicht, in von ihm nicht aufgeklärter Weise zersetzt. Besonders betont Barsilowsky den Mangel basischer Eigenschaften; vergeblich hat er sich auf verschiedene Weise bemüht, irgend welches Salz der fraglichen Substanz zu gewinnen. Dagegen ist es ihm gelungen, mit Hülfe von Schwefelammonium eine Hydrazoverbindung von entweder der Formel $C_{14} H_{16} N_2$ oder $C_{28} H_{30} N_4$ darzustellen; doch ist die Wasserstoffbestimmung so bedeutend zu niedrig ausgefallen (0,49 resp. 0,93 Proc.), dass man diese Formeln nur als vermuthungsweise aufgestellte betrachten darf; auch für die Angabe, die Hydrazoverbindung verwandele sich durch Oxydation wieder in die rothe Substanz, bleibt Barsilowsky jeden Zahlenbeleg schuldig.

Wesentlich andere Ansichten über die Constitution der rothen Substanz äussert Perkin[1]), welcher etwas später wie Barsilowsky und offenbar ohne dessen Publikationen zu kennen, über die Oxydation von p-Toluidin mit Dichromat gearbeitet hat.

Perkin erhielt im Wesentlichen zwei Oxydationsproducte, Tri-p-tolylentriamin $(C_7 H_6)_3 N_3 H_3$ und Tolyl-

1) loc. cit.

tri-p-tolylentriamin $C_{27}H_{24}N_4$, von denen das erstere mit dem Barsilowsky'schen Poly-Azotoluol identisch ist.

Zwar weichen in der Beschreibung dieser Substanz Barsilowsky und Perkin in manchen Punkten voneinander ab — worauf später noch näher eingegangen werden soll —, indessen nach den Krystallmessungen, die einerseits Armachevsky, andererseits Fletcher ausgeführt hat, und nach einer von Barsilowsky besonders angestellten Vergleichung [1]) lässt sich an der Identität der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Substanzen kaum mehr zweifeln. Zu Gunsten seiner Behauptung, dass hier ein Tri-p-tolylentriamin vorliege, bringt Perkin Thatsächliches so gut wie gar nicht bei. Ebensowenig wie Barsilowsky vermochte er gut charakterisirte Salze darzustellen; mit Ausnahme eines Chloroplatinats $(C_{21}H_{21}N_3)\,Pt.\,Cl_6H_2$, welches er bei äusserst vorsichtigem und schnellem Arbeiten erhielt; indessen jeder Nachweis fehlt, dass dieses Platinsalz wirklich dasjenige des unveränderten Oxydationsproductes gewesen ist.

Ob „Amin" oder ob „Azokörper" — das lässt sich, wie man sieht, aus den vorhandenen Angaben schwer entscheiden; wenn auch die Darstellbarkeit der Hydrazoverbindung für letzteren zu sprechen scheint. Die Formel des Polydehydroazotoluols, welche schliesslich Barsi-

1) Ber. 1881, 2073. Die als Tolyl-tri-p-tolylentriamin beschriebene Base vermochte Barsilowsky, nach Perkin's Vorschrift arbeitend, nicht zu finden.

lowsky — allerdings ohne den geringsten thatsächlichen Grund dafür zu haben — aufstellt:

$$\begin{array}{l} C_7\,H_6 - N_2 - C_7\,H_7 \\ | \\ C_7\,H_6 - N_2 - C_7\,H_7 \end{array}$$

bringt dasselbe in sehr nahe Beziehung zu dem von Klinger beschriebenen Toluylenazoxytolyl

$$\begin{array}{l} C_7\,H_6 - N_2O - C_7\,H_7 \\ | \\ C_7\,H_6 - N_2O - C_7\,H_7, \end{array}$$

wenngleich über die Constitution des Restes $C_{14}\,H_{12}$ in keinem Fall mit Sicherheit etwas bekannt ist.

Um zu sehen, ob diese Beziehung thatsächlich vorhanden war, wurde der erste Theil dieser Untersuchung unternommen. Von vorn herein musste aber im Auge behalten werden, dass die Barsilowsky-Perkin'sche Verbindung auch ein Azoderivat des mehrfach erwähnten Toluylenamin sein konnte, also entweder

$$C_{14}H_{12}N_2 = C_{14}H_{12}\begin{matrix}-N\\ \|\\ -N\end{matrix}$$

oder

$$C_{14}H_{14}N_2 = C_{14}H_{12}\begin{matrix}-NH_2\ NH_2-\\ -N=N-\end{matrix}C_{14}H_{12}$$

oder

$$C_{14}H_{13}N_2 = C_{14}H_{12}\begin{matrix}-NH-NH-\\ -N=N-\end{matrix}C_{14}H_{12}.$$

Die Zusammensetzung dieser Substanzen ist, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich, so nahe dieselbe, dass wenigstens die von Barsilowsky mitgetheilten analytischen Zahlen fast gleich sehr für jede der Formeln sprechen. Perkin's Zahlen allerdings stimmen recht gut mit den von der Formel $C_{14}H_{14}N_2$ verlangten überein:

	$C_{14}H_{12}N_2$	$C_{14}H_{13}N_2$	$C_{14}H_{14}N_2$
C (= 11,97)	80,73	80,34	79,95
H (= 1)	5,78	6,23	6,68
N (= 14,01)	13,49	13,43	13,37
	100,00	100,00	100,00.

Der Weg, um einen Einblick in die Constitution dieser Substanz zu erlangen, war nach dem bereits

Bekannten und soeben Mitgetheilten, und nachdem ich die analytischen Resultate Perkin's bestätigt gefunden hatte, ziemlich klar vorgezeichnet.

Wesentlich zwei Fragen forderten zur Entscheidung auf. War die Substanz, trotz der gegentheiligen, intensiv vertretenen Behauptung Barsilowsky's, nicht doch eine Base? Und wie verhielt sie sich gegen Reductionsmittel, welche kräftiger wirkten wie Schwefelammonium? Wenn der Substanz wirklich, wie Barsilowsky annahm die Constitutionsformel

$$\begin{array}{l} C_7\,H_6 - N_2 - C_7\,H_7 \\ | \\ C_7\,H_6 - N_2 - C_7\,H_7 \end{array}$$

zukam, so musste sie sich bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure ähnlich verhalten, wie die Klinger'sche Azoxyverbindung

$$\begin{array}{l} C_7\,H_6 - N_2O - C_7\,H_7 \\ | \\ C_7\,H_6 - N_2O - C_7\,H_7\,; \end{array}$$

sie musste sich in Toluidin und eine Base $C_{14}\,H_{12}\,(NH_2)_2$ spalten lassen, aus welcher durch Oxydation nicht die ursprüngliche Verbindung wieder entstehen konnte. Hierbei war immer im Auge zu behalten, dass in der von Barsilowsky dargestellten sog. Hydrazoverbindung diese Base vielleicht schon vorlag, da ja, wie bereits erwähnt, Barsilowsky einen sicheren Beweis für ihre Ueberführbarkeit in die ursprüngliche Substanz schuldig geblieben ist und ebensowenig untersucht hat, ob bei der Reduction Toluidin entstanden war. Bestätigten sich dagegen Barsilowsky's Angaben, bestand die durch Schwefelammonium gewonnene Base wirklich aus einer Hydrazoverbindung,

so blieb zu constatiren, ob die durch Zinn und Salzsäure entstehende neue Base mit dem von Klinger erhaltenen Toluylenamin identisch oder isomer war. Der Beantwortung dieser Fragen ist der erste Theil der folgenden Arbeit gewidmet.

Gleichzeitig habe ich noch zwei andere Untersuchungen ausgeführt, die mit dem vorher Besprochenen in etwas entfernterem Zusammenhange stehen. Die Resultate, die Klinger durch Reduction des p-Nitrotoluols erhalten, forderten zum Studium auch des Verhaltens der beiden anderen Nitrotoluole gegen Natriummethylat auf, und habe ich das leichter zugängliche o-Nitrotoluol in dieser Hinsicht untersucht. Ferner wurde auch das m-Dinitrobenzol mit Natriummethylat behandelt, um zu erfahren, wie bei Gegenwart von zwei Nitrogruppen die Reaction verläuft. Das Historische und Theoretische, welches sich auf diese Theile der Untersuchung bezieht, soll später vor den betreffenden Abschnitten mitgetheilt werden.

Erster Theil.

Oxydation von p-Toluidin durch Ferricyankalium.

Die Oxydation von p-Toluidin führte ich zuerst genau nach den Angaben von Barsilowsky aus. Eine Lösung von einem Theil Kalihydrat und vier Theilen Ferricyankalium wurde in der Kälte und unter Umrühren so lange zu einer wässerigen Lösung von schwefelsaurem Toluidin gesetzt, bis der anfangs rothe Niederschlag anfing sich braun zu färben. Bei der weiteren Verarbeitung, ebenfalls nach der Vorschrift von Barsilowsky, zeigte sich jedoch, dass zwar sehr viel p-Azotoluol, aber nur sehr wenig von der gewünschten Substanz entstanden war. In der Hoffnung, die Bildung von Azotoluol mehr zu verhindern, schlug ich nun das umgekehrte Verfahren ein; die Lösung des Toluidinsulfats wurde nach und nach in die des alkalischen Ferricyankaliums gegossen, so dass das Oxydationsmittel sich fortwährend im Ueberschuss vorfand; allein auch dieser Versuch lieferte ein unbefriedigendes Resultat; es waren jetzt braune schmierige Substanzen, die stark nach Isonitrilen rochen, in grösserer Menge entstanden; von der rothen Substanz erhielt ich auch diesmal nur eine höchst geringe Ausbeute.

Nach diesen Misserfolgen begann ich mit abgewogenen Mengen von Kalihydrat, Ferricyankalium und

Toluidin zu arbeiten. Barsilowsky gibt am Anfang seiner Abhandlung die Oxydationsgleichung:

$$2\,K_6\,Fe_2\,Cy_{12} + 6\,KHO + (C_7\,H_7\,NH_2)_2\,SO_4\,H_2 = (C_7\,H_7\,N)_2 + 6\,H_2\,O + 4\,K_6\,Fe\,Cy_6 + K_2\,SO_4.$$

Dass er auch mit diesem Mengenverhältniss gearbeitet hat, geht aus seinen Angaben nicht hervor und da er schliesslich zu der Ansicht neigt, das Oxydationsproduct besitze eine wasserstoffärmere Formel, so habe ich zuerst mehrmals die drei erwähnten Substanzen in den durch die folgenden Gleichungen gegebenen Verhältnissen, im Uebrigen aber wie soeben angeführt, zusammengebracht.

I. $6\,Fe(CN)_6\,K_3 + 8\,KHO + (C_7\,H_7\,NH_2)_2\,SO_4\,H_2 = C_{14}\,H_{12}\,N_2 + 6\,Fe(CN)_6\,K_4 + K_2\,SO_4 + 6\,H_2O.$

II. $10\,Fe(CN)_6\,K_3 + 14\,KHO + 2\,(C_7\,H_7\,NH_2)_2\,H_2\,SO_4 = 2\,C_{14}\,H_{13}\,N_2 + 10\,Fe(CN)_6\,K_4 + 2\,K_2\,SO_4 + 14\,H_2O.$

Da jedoch auch dadurch die erhoffte bessere Ausbeute nicht erzielt wurde und vor allem die harzigen Substanzen in grosser Menge auftraten, so wurde endlich nach Barsilowsky's Oxydationsgleichung gearbeitet. Hierbei stellte sich nach vielfachen Versuchen heraus, dass nicht nur das Verhältniss des Oxydationsmittels zum Toluidin, sondern auch Temperatur und Verdünnung von wesentlichem Einflusse sind; wenn man mit nicht sehr verdünnten Lösungen, bei höherer (80—90° Cels.), oder bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet, so sind auch jetzt die Ausbeuten noch sehr wenig zufriedenstellend. Schliesslich ergab sich folgende Darstellungsmethode als die zweckmässigste: 100 g. Toluidin werden in einem Kolben auf dem Wasser-

bade mit 5 Liter Wasser erhitzt und so viel verdünnte Schwefelsäure (29,6 : 100) zugegeben bis vollständige Lösung erfolgt (155 g.). Hierauf lässt man auf ca. 50° Cels. erkalten und fügt eine 40°—50° warme Lösung von 620,0 g. reinem Ferricyankalium und 165 g. Kalihydrat in 6 Litern Wasser hinzu. Bei einigen Versuchen stellte sich heraus, dass von rohem Ferricyankalium 650,0 g. zur Oxydation hinreichen. Den sich bildenden Niederschlag lässt man absetzen, filtrirt ihn ab, wäscht mit heissem Wasser so lange aus bis alles Ferricyankalium entfernt ist und trocknet ihn auf unglacirtem Porzellan. Das lufttrockene rothbraune Pulver wiegt ca. 80 g.; es besteht im Wesentlichen aus der rothen Substanz, p-Azotoluol und leicht löslichen, harzigen Körpern. Um die erstere zu isoliren, kocht man es mit Alkohol, oder zweckmässiger mit Petroläther andauernd aus; bei Anwendung von Alkohol geht ein Theil der rothen Substanz mit in Lösung und scheidet sich beim Erkalten der Filtrate gemeinschaftlich mit p-Azotoluol ab. Wie es von diesem getrennt werden kann, soll später erwähnt werden.

Das von Alkohol oder Petroläther Ungelöste, sieht jetzt schon lebhaft roth und krystallinisch aus; zur weiteren Reinigung wird es aus Benzol, oder besser aus einer Mischung von Benzol und Toluol umkrystallisirt. Bei raschem Erkalten von concentrirten Lösungen setzen sich kleine granatrothe, glänzende Krystalle ab, die zum grössten Theil sehr gut ausgebildet sind; aus verdünnten Lösungen und bei langsamem Abkühlen erhält man Exemplare von beträchtlicher Grösse, die dann im auffallenden Lichte fast schwarz aussehen und grünlichen

Reflex besitzen. An den Kanten sind sie durchscheinend roth. Herr Dr. Hintze war so gütig über die von ihm ausgeführten krystallographischen Messungen dieser Substanz folgendes mitzutheilen:

„Die Krystallmessungen bestätigten nicht nur die Identität der beiden Präparate, der grösseren und der kleineren, (aus dem salzs. Salz dargestellten) Krystalle unter sich, sondern auch die Identität mit dem Polydehydro-p-azotoluol von Barsilowsky (gemessen von Armachevsky) und mit dem Tri-paratolylentriamin von Perkin (gemessen von Fletcher).

Krystallsystem: Hexagonal-rhomboedrisch.

Axenverhältniss $a : c = 1 : 0.48934$ Hintze
$= 1 : 0.48740$ Armachevsky [1])
$= 1 : 0.48301$ Fletcher.

Beobachtete Flächen $r = (10\bar{1}1)\,R$
$n = (11\bar{2}0) \infty P 2$
$s = (02\bar{2}1) - 2\,R.$

Die mir vorliegenden granatrothen Krystalle stellen sämmtlich Combinationen aller drei Formen dar, aber mit wechselnder Ausdehnung derselben, oft ziemlich verzerrte Gestalten. Die kleineren Krystalle liessen genauere Messungen zu, als die grösseren. Erstere, in der folgenden Tabelle der Normalen-Winkel unter I. gegeben, wurden daher auch der Berechnung des Achsenverhältnisses zu Grunde gelegt.

---

1) Das hier angegebene Axenverhältniss berechnet sich aus dem von Herrn Armachevsky aufgestellten Fundamentalwinkel. Die Abweichung davon im Original in Liebigs Annalen 207,105 beruht wohl auf einem Druckfehler.

	Hintze		Arma-chevsky	Fletcher
	Berechn.	Gem. I. Gem. II.	Gem.	Gemessen.
$r : r = 10\bar{1}1 : \bar{1}101 =$	50°26′	50°24′ 50°18′	50°17′	49°27′ — 49°54′
$r : n = 10\bar{1}1 : 11\bar{2}0 =$	64°47′	64°48′ 64°51′	64°55′	64°42′ — 65°38′
$r : s = 10\bar{1}1 : 02\bar{2}1 =$	40°26′	40°26′ 40°18′	40°23′	39°46′ — 40°26′
$s : n = 02\bar{2}1 : 11\bar{2}0 =$	—	49°34′ 49°42′	49°40½′	49°1′ — 50°16′
$s : s = 02\bar{2}1 : 2\bar{2}01 =$	80°52′	— —	—	— —

Doppelbrechung positiv."

Die Elementaranalyse gab Zahlen, die mit den von der Formel $(C_7 H_7 N)n$ verlangten sehr gut übereinstimmen; bezüglich der Zusammensetzung fand sich also die Annahme Perkin's vollkommen bestätigt. Wie dieser, beobachtete auch ich, dass sich die Substanz nur ungemein schwierig verbrennen lässt; die Verbrennung wurde mit Bleichromat ausgeführt und schliesslich andauernd Sauerstoff durch die sehr stark erhitzte Röhre geleitet. Für die Berechnung der Analysen sei bemerkt, dass ich derselben stets die von Lothar Meyer und Seubert gegebenen Atomgewichte zu Grunde gelegt habe [1]).

I. 0,2770 g. Substanz, bei 100—110° Cels. gepulvert, gaben 0,8125 g. Kohlensäure und 0,1680 g. Wasser = 79,99% C. und 6,75% H.

II. 0,11775 g. Substanz gaben 0,5182 g. Kohlensäure und 0,1120 g. Wasser = 79,62% C. und 7,03% H.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_7 H_7 N$	I.	II.
C	79,95	79,99	79,62 Proc.
H	6,68	6,75	7,03 „

1) „Die Atomgewichte der Elemente", Leipzig, 1883 und Atomgewichtstafeln, die multiplen Werthe enthaltend, von U. Kreusler, Bonn, 1884.

Der Körper schmilzt nach meinen Beobachtungen bei 220—224° zu einer rothen Flüssigkeit, die sich bei höherer Temperatur zersetzt. Sehr genau lässt sich der Schmelzpunkt nicht bestimmen, da schon vor dem Schmelzen der Körper zusammensintert und sich dunkel färbt. Perkin fand den Schmelzpunkt bei 216—220°; während Barsilowsky 244—245° angibt. Zur Erklärung dieser Abweichung ist man nur auf Vermuthungen angewiesen; vielleicht benutzte Barsilowsky ein Thermometer, dessen Scala erst bei 100° oder noch höher begann. In Wasser ist der rothe Körper unlöslich; von alkalischen Flüssigkeiten wird er auch beim Kochen weder gelöst noch verändert; in wässerigen Säuren löst er sich mit violetter Farbe, jedoch nur in geringem Masse; das Ungelöste färbt sich dabei oberflächlich schwarz oder schwarzgrün. Alkohol, Aether, Benzol, Toluol lösen ihn in der Kälte nicht leicht; von heissem Alkohol wird er etwas reichlicher aufgenommen; beim Erkalten scheidet er sich in kleinen wohlausgebildeten, glänzenden Krystallen wieder ab.

In heissem Benzol löst er sich leicht; noch leichter in heissem Toluol. Die Angaben von Barsilowsky und von Perkin betreffs der Löslichkeit fand ich also bestätigt; ebenso das, was von ihnen über das Verhalten des Körpers gegen conc. Schwefelsäure angegeben wurde. Er löst sich darin leicht zu einer intensiv königsblauen Flüssigkeit, die sich in dem Masse, wie sie Wasser anzieht, kirschroth färbt. Bei Zusatz von Wasser verschwindet die Farbe und scheiden sich rothbraune Flocken aus.

Was nun die oben gestellte erste Frage betrifft, so erweckte schon ein oberflächliches Studium die Vermuthung, dass sich Barsilowsky bezüglich der basischen Eigenschaften des rothen Körpers getäuscht habe. Bei Gegenwart von Alkohol löst er sich nämlich sehr leicht in Säuren mit intensiv violettrother Farbe auf und lässt sich dann durch Zusatz von Natronhydrat in rothen Flocken wieder abscheiden. Als ich eine heisse Benzollösung dieser Flocken erkalten liess, setzten sich kleine granatrothe Krystalle ab, welche mit der ursprünglichen Verbindung identisch waren; Herr Dr. Hintze war so freundlich, dies auch krystallographisch zu bestätigen. Seine Messungen sind bereits Seite 14 unter 1. angeführt.

Hiermit stimmen auch Erfahrungen vollkommen überein, die ich bei Reinigung des p-Azotoluols machte, welches bei Oxydation von p-Toluidin neben dem rothen Körper entsteht. Dieses Azotoluol scheidet sich aus den Alkohol- oder Petrolätherauszügen des Rohproductes in langen braunrothen Nadeln ab, die dem auf andere Weise, durch Reduction von p-Nitrotoluol erhaltenen Azotoluol gar nicht ähnlich sehen. Zieht man nun diese Krystalle mit verdünnter schwach alkoholischer Essigsäure aus, so nehmen sie eine rein gelbe Farbe an, während sich die Essigsäure intensiv violettroth färbt. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigt nun das p-Azotoluol die bekannten Eigenschaften; aus der sauren Lösung fallen auf Zusatz von Natron rothe Flocken, die aus weiter nichts als dem Barsilowsky-Perkin'schen Oxydationsproducte bestanden.

Die Behauptung Barsilowsky's, dieser Körper besitze keine basischen Eigenschaften, war durch das eben Mitgetheilte hinfällig geworden und dadurch auch die Constitution, welche Barsilowsky dem sog. Polydehydroazotoluol zugeschrieben hatte. Wenn jetzt andererseits die Ansicht Perkin's an Berechtigung gewann, so blieb doch noch schwer einzusehen, wie aus einem Toluylentriamin das von Barsilowsky dargestellte Hydrazo- resp. Leukoproduct entstehen konnte.

War vielleicht zwischen dem Ferricyankalium und dem p-Toluidin die Reaction in analoger Weise verlaufen, wie zwischen Arsensäure und dem Anilin-Toluidingemisch, und lag hier ein mit dem Rosanilin homologes Triphenylmethanderivat von z. B. der Formel

$$C_{21}H_{21}N_3 = C\begin{matrix} -C_6H_3(CH_3)NH_2 \\ -C_6H_3(CH_3)NH_2 \\ -C_6H_4 \\ \quad | \\ -NH \end{matrix}$$

vor? Dem widersprachen jedoch die sogleich noch mitzutheilenden Erfahrungen, die ich bei Versuchen, feste Salze darzustellen, machte. Es zeigte sich, dass dieselben ungemein schnell in Toluidinsalz und die Salze einer anderen Base zerfallen, was besonders beim Chlorhydrate sehr leicht zu beobachten war. Hierdurch aber wurde ich an das eigenthümliche Verhalten von Amidoazokörpern gegen Salzsäure erinnert, welches Wallach und Kölliker vor Kurzem kennen gelehrt haben. Amidoazobenzol $C_6H_5 - N_2 - C_6H_4(NH_2)$ zerfällt unter dem Einfluss wässeriger Salzsäure ungemein schnell und zwar wesentlich in Anilin, Phenylendiamin und gechlorte Hydrochinone [1]).

1) B. B. XVII, 395.

In ähnlicher Weise verhält sich auch, wie Wallach[1]) schon früher nachgewiesen hatte, Phenolazo-p-Amidotoluol, $C_7H_6(NH_2) - N_2 - C_6H_4(OH)$; aus diesem entstehen beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure Toluylendiamin, p-Amidophenol und eine Substanz, die in ihrem Verhalten den gechlorten Hydrochinonen vollständig gleicht. Durch das Verhalten der rothen Substanz gegen Säuren wurde ich zu der Vermuthung geführt, dass auch ich es mit einem gemischten Amidoazokörper zu thun hatte und da bei der Spaltung desselben durch Salzsäure sich p-Toluidin bildete, musste ich annehmen, die Gruppe $-N_2 - C_7H_7$ sei schon in ihm enthalten.

Darstellung krystallisirter Salze aus dem Oxydationsproducte von p-Toluidin.

War durch das vorhin Mitgetheilte schon nachgewiesen, dass der rothe Körper basische Eigenschaften besitzt, so erschien es doch wünschenswerth, seine Salze auch in fester Form darzustellen. Durch Eindampfen ihrer Lösungen lässt sich dies nicht erreichen, da sie sich dabei unter Bildung von Toluidin und von anderen basischen Substanzen zersetzen; auch ein Versuch, durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine kalt gesättigte Lösung des Körpers in Benzol das Chlorhydrat zu gewinnen, führte zu keinem einheitlichen Producte. Schüttelt man dagegen die Aether- oder Benzollösung der rothen Substanz mit etwas Säure, so erhält man

1) B. B. XV, 2829.

sofort die betreffenden Salze als blauschwarze und cantharidenglänzende Niederschläge. Auf diese Weise wurden das salzsaure und jodwasserstoffsaure Salz,. das Sulfat, Nitrat, Acetat, Tartrat und Pikrat dargestellt. Das Nitrat scheidet sich in langen, violettschwarzen Nadeln ab. Die so gewonnenen Salze, aus denen durch Basen die ursprüngliche Substanz wieder abgeschieden werden konnte, liessen sich jedoch nicht in analysirbare Form überführen, da sie sich beim Auswaschen und beim Trocknen zersetzten. Schliesslich hat folgende Methode zum Ziele geführt: Ein Gramm der gepulverten rothen Substanz wurde mit Alkohol verrieben und dann eine zur Lösung gerade hinreichende Menge verdünnter Salzsäure hinzugegeben (0,7 ccm 24,8 proc. Salzsäure). Hierauf liess ich die Lösung im Vacuum verdunsten. Das Salz setzte sich in kleinen blauvioletten Schuppen ab, die zur Analyse mehrere Tage im Vacuum über Natronkalk getrocknet wurden. Sie waren in Alkohol leicht, in Wasser weniger leicht und in Aether schwer löslich. Zur Chlorbestimmung löste ich das Salz in Wasser, versetzte die Lösung mit Ammoniak, filtrirte von der sich ausscheidenden Base ab und fällte in dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrate das Chlor durch Silbernitrat. Analyse 2 ist nach Carius ausgeführt.

1) 0,2150 g. Substanz gaben 0,1350 g. Ag Cl
2) 0,3638 g. Substanz gaben 0,2365 g. Ag Cl

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
$C_{28} H_{28} N_4 . 2 HCl$	14,37	15,48	15,94 Proc.[1])

1) Nach einem meiner Versuche ist es wahrscheinlich, dass auch das basische Salz $C_{28} H_{28} N_4 HCl$ existirt (gef. 9,7 % Cl).

In ähnlicher Weise wurde das Nitrat gewonnen; auf 1 g. der rothen Substanz kamen 0,9 ccm 33,8 proc. Salpetersäure. Es gleicht im Aeusseren sehr dem salzsauren Salze; zur Analyse wurde es in Wasser gelöst, die Base durch Natron abgeschieden und im Filtrate die Salpetersäure nach Kubel-Tiemann bestimmt.

0,5150 g. Substanz gaben 39,5 ccm NO_2
7,7° und 767 mm Barom. = 18,91%

	Berechnet:	Gefunden:
$C_{28} H_{28} N_4 . 2 NO_3 H . H_2O$	19,12	18,91 Proc.

Dass die Chlorbestimmungen vom salzs. Salz nicht besser mit der theoretischen Zahl übereinstimmen, ist wohl nach dem vorhin geschilderten Verhalten des Amidoazokörpers gegen Salzsäure nicht überraschend; jedenfalls geht aus ihnen und vor allem aus der Analyse des Nitrates mit hinreichender Sicherheit hervor, dass hier eine zweisäurige Base vorliegt. Da ich nun andererseits aus dem Verhalten der rothen Substanz gegen Salzsäure schliessen musste, in ihr sei schon die Gruppe $— N_2 C_7 H_7$ enthalten, so kam ich, die Zusammensetzung $C_{28} H_{28} N_4$ zu Grunde legend, zu der Vermuthung, diese Substanz bestehe aus einer gemischten Azoverbindung, deren Constitution durch nachstehende Formel veranschaulicht werden soll:

$$C_{21} H_{17} (NH_2)_2 — N = N — C_7 H_7.$$

Es war bei der Oxydation von p-Toluidin wahrscheinlich zuerst eine Base $C_{21} H_{23} N_3 = C_{21} H_{17} (NH_2)_3$ gebildet worden und diese hatte sich dann — vielleicht auch schon im Moment ihrer Entstehung — mit einem Molekül Toluidin unter Verlust von Wasserstoff zu $C_{21} H_{17} (NH_2)_2 — N = N — C_7 H_7$ vereinigt. Aus einer so

constituirten Verbindung aber muss sich bei gelinder Reduction eine Hydrazoverbindung gewinnen lassen, die ihrerseits bei der Oxydation die ursprüngliche Substanz zurückgeben wird; bei energischer Reduction dagegen, war die Spaltung der Amidoazoverbindung in ihre beiden Generatoren $C_{21} H_{17} (NH_2)_3$ und $C_7 H_7 NH_2$ zu erwarten. Um dieses zu prüfen, stellte ich die in Nachfolgendem beschriebenen Reductionsversuche an.

Reduction der Barsilowsky-Perkin'schen Substanz.

I. Mit Schwefelammonium.

Die von Barsilowsky beschriebene Hydrazoverbindung $C_{28} H_{30} N_4$ habe ich auf dieselbe Weise wie er mittelst Schwefelammonium erhalten. Die gepulverte rothe Substanz wurde in Alkohol suspendirt und so lange Schwefelwasserstoff und Ammoniak eingeleitet, bis sich dieselbe vollständig in weisse glänzende Blättchen verwandelt hatte. Hierauf verdünnte ich mit Wasser, filtrirte ab und löste die zurückbleibende Krystallmasse in heissem Alkohol. Aus der Lösung, die sich an der Luft sehr schnell roth färbte, und die ich deshalb in verschlossenem Gefässe erkalten liess, schieden sich glänzende, weisse Krystallflitter aus. Dieselben gleichen vollständig der von Barsilowsky beschriebenen Verbindung, sind indessen noch nicht rein. Sie enthalten noch Schwefel, der sich nach einiger Zeit aus ihnen absondert und dann beim Umkrystallisiren zurückbleibt. Die schwefelfreie Substanz schmilzt bei 157 — 160° und verwandelt sich viel schneller wie die schwefel-

haltige in die ursprünglich rothe Verbindung zurück. Die grosse Unbeständigkeit der Hydrazoverbindung veranlasste mich, von einer Analyse derselben abzusehen, um so mehr, da der Hauptzweck für mich: zu constatiren ob aus ihr die ursprüngliche Verbindung sich zurückbildet, durch mehrere Versuche vollständig erreicht wurde. Liess ich die alkoholische Lösung des Reductionsproductes an der Luft stehen, so färbte es sich, wie schon erwähnt, sehr schnell roth und es setzten sich nach und nach kleine glänzende granatrothe Krystalle ab, mit allen Eigenschaften der ursprünglichen rothen Substanz. Noch ist es wichtig zu erwähnen, dass in den Mutterlaugen der Hydrazoverbindung sich nur höchst geringe Mengen p-Toluidin nachweisen liessen. Durch das Resultat dieses Reductionsversuches mit Schwefelammonium, wurde meine Vermuthung über die Constitution der rothen Substanz wesentlich bestärkt, und ich schritt nun dazu, zu prüfen, ob auch die Reduction mit Zinn und Salzsäure die erwarteten Resultate geben würde.

II. Reduction mit Zinn und Salzsäure.
p-Leukotoluidin.

Die mit Alkohol fein verriebene rothe Substanz führte ich mittelst verdünnter Salzsäure in Lösung und trug diese nach und nach in salzsaure Zinnchlorürsolution ein. Die einfallenden intensiv violettroth gefärbten Tropfen werden sofort entfärbt, wobei sich stets eine vorübergehende weissliche Trübung bemerkbar macht. Verfährt man mit dem Eintragen zu rasch, so scheiden sich ölige Tropfen aus, die sich später zu einem das

Zinn überziehenden harzigen Niederschlage vereinigen und aus einem Zinnsalze der vorhin beschriebenen Hydrazobase bestehen; durch Erwärmen der harzigen Masse mit Kalihydratlösung und Extrahiren des Niederschlages mit Alkohol, konnte diese Base sehr leicht dargestellt werden. — Sobald die Lösung der Barsilowsky-Perkin'schen Substanz vollständig eingetragen war, fügte ich Zinn zu der Flüssigkeit und erwärmte nun mehrere Tage, unter öfterem Zusatz von Salzsäure, auf dem Wasserbade. In einigen Fällen hatte sich das ölige Salz in beträchtlichen Mengen abgeschieden; ich brachte es dann durch Zusatz von Alkohol in Lösung, doch ist dieses nicht unbedingt nöthig, da es bei fortgesetzter Reduction sich auch auflöst. Jedenfalls setzte ich die Reduction so lange fort, bis sich beim Erkalten der Flüssigkeit harzige Substanzen nicht mehr abschieden und sich die organische Materie bis auf einen geringen kohligen Rest aufgelöst hatte. Dann entfernte ich aus der filtrirten, manchmal fast farblosen, manchmal schwach röthlichbraun gefärbten Flüssigkeit das Zinn durch Schwefelwasserstoff und versuchte dann durch Eindampfen die entstandenen Chlorhydrate in fester Form zu gewinnen. Hierbei zeigte sich nun, dass die vom Schwefelzinn abfiltrirte fast farblose Flüssigkeit an der Luft ungemein schnell eine rothe Farbe annimmt und dass nach dem Verdampfen eine schwarze Masse zurückbleibt. Offenbar war auch bei dieser Reduction eine Base entstanden, die an der Luft sich sehr leicht in eine andere, gefärbte verwandelte. Um diese Oxydation zu verhindern, concentrirte ich die Filtrate unter stark vermindertem Druck im Schwefel-

wasserstoffstrome; dann liess ich sie im Vacuumexsiccator über Natronkalk erkalten. Hierbei setzten sich im Laufe einiger Tage entweder klare, fast farblose, ziemlich grosse Prismen, oder bei stärkerer Concentration feine weisse Nadeln ab, die von der Flüssigkeit getrennt, mit wenig Alkohol gewaschen, auf unglacirtem Porzellan abgepresst und über Natronkalk im Vacuum getrocknet wurden. Die Analyse dieser Krystalle ergab Folgendes:

I. 0,1836 g. Salz in verd. Salpetersäure gelöst, gaben 0,1725 g. Ag Cl = 0,4269 g. Cl = 23,28 % (aus dem Filtrat vom Chlorsilber schieden sich glänzende, purpurschwarze Nadeln ab).

II. 0,3599 g. salzs. Salz in Wasser gelöst, mit Ammoniak versetzt, wodurch sich die Base in weissen Blättchen ausscheidet; aus dem Filtrate 0,3430 g. Ag Cl = 0,0848 g. Cl = 23,56 % Cl.

III. (wie II.) 0,4141 g. Substanz gaben 0,3960 g. Ag Cl = 0,0979 g. Cl = 23,64 % Cl.

IV. (wie II.) 0,2716 g. Substanz gaben 0,2590 g. Ag Cl = 0,0641 g Cl = 23,60 % Cl.

V. 0,5775 g. Substanz verloren, bei 100—110° 4 Stunden im Wasserstoffstrom erhitzt, nur 0,004 g. an Gewicht; bei 150° nach 2½ Stunden 0,0245 g. = 4,39 % Wasser (hierbei entwichen geringe Mengen von Salzsäure).

VI. 0,1766 g. Substanz, mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0,1078 g. H_2O = 0,01198 g. H = 6,78 % und 0,363 g. CO_2 = 0,099 g. C = 56,06 %.

Berechnet für:		Gefunden:					
$C_{21}H_{23}N_3 . 3HCl . H_2O$		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	56,68	—	—	—	—	—	56,06
H	6,31	—	—	—	—	—	6,78
Cl	23,92	23,28	23,56	23,64	23,60	--	—
H_2O	4,06	—	—	—	—	4,39	—

Die Zusammensetzung der salzsauren Leukobase entspricht also der Formel $C_{21}H_{23}N_3 . 3HCl . H_2O$.

Im trocknen Zustande sind die Krystalle ziemlich luftbeständig, im feuchten färben sie sich sehr schnell violettroth. Ihre wässerige Lösung nimmt an der Luft fast momentan eine violettrothe Färbung an.

Von der entsprechenden freien Base konnte ich leider Analysen nicht ausführen, da auch sie, ebenso wie die Hydrazoverbindung, an der Luft sich ganz ungemein leicht verändert. Sie besteht aus feinen weissen Blättchen, die sehr schnell eine röthliche Färbung annehmen. Bei 150° schmilzt sie, nachdem sie sich schon vorher dunkel gefärbt hat; in kaltem Alkohol ist sie sehr leicht löslich; auch von heissem Wasser und heisser Natronlauge wird sie aufgenommen und krystallisirt aus ihnen beim Erkalten. In Ammon ist sie ebenfalls löslich; sie krystallisirt daraus in Nadeln. Aus der alkalischen Lösung scheidet sich bei Luftzutritt nach und nach, auf Zusatz von Ferricyankalium sofort ein braunrother Niederschlag ab; letzteren Falls entwickelt sich besonders in der Wärme ein intensiver Isonitrilgeruch. Schon hierdurch unterscheidet sich die Base, der wohl die Formel $C_{21}H_{23}N_3$ zukommt und die ich p-Leukotoluidin nennen will, von der vorher beschriebenen Hydrazover-

bindung $C_{28}H_{30}N_4$; denn diese löst sich nicht in Natronlauge und wird von alkalischem Ferricyankalium selbst in der Hitze nur oberflächlich rothgelb gefärbt. Besonders auffallend wird die Verschiedenheit dieser Basen durch folgenden Versuch illustrirt. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich Leukotoluidin zu einer fast farblosen Flüssigkeit und ebenso die Hydrazoverbindung; bläst man auf diese Lösungen den Dampf rauchender Salpetersäure, so entsteht ersteren Falls eine schwache gelbrothe Färbung; die Lösung der Hydrazobase dagegen färbt sich sofort prachtvoll königsblau. Offenbar entsteht aus der letzteren durch Oxydation zuerst die ursprüngliche Barsilowsky-Perkin'sche Verbindung, die mit conc. Schwefelsäure die erwähnte Färbung gibt.

Die Laugen, aus denen das salzs. Leukotoluidin krystallisirt war, enthalten noch immer eine ziemliche Menge davon, neben salzs. p-Toluidin. Um die Menge des letzteren wenigstens annähernd zu bestimmen, wurden sie mit Natronlauge schwach übersättigt und dann im Dampfstrom destillirt. Ein Gemenge von Leukotoluidin und dem aus ihm entstehenden, sogleich zu beschreibenden Rostoluidin bleibt zurück; die Destillate enthalten das p-Toluidin, welches in das Chlorhydrat übergeführt, bei 100° getrocknet und gewogen wurde. Aus 20 g. der rothen Verbindung entstand 7,712 g. salzs. Toluidin = 5,5 g. p-Toluidin; nach der Gleichung:

$$C_{28}H_{28}N_4 + 4H = C_{21}H_{23}N_3 + C_7H_9N$$

sollen 5,0 g. Toluidin entstehen.

Sowohl der Reductionsversuch mit Schwefelammonium, als auch der mit Zinn und Salzsäure haben also

zu Resultaten geführt, welche vollkommen die Schlüsse bestätigen, die aus dem Verhalten der Barsilowsky-Perkin'schen Substanz gegen Salzsäure gezogen wurden. Durch das gelinder wirkende Reductionsmittel wird die Diamidoazoverbindung $C_{21} H_{21} N_2 — N_2 — C_7 H_7$ in die Hydrazoverbindung $C_{21} H_{21} N_2 — N_2 H_2 — C_7 H_7$ übergeführt, in welche sie auch vorübergehend durch Zinnchlorür verwandelt wird; nascirender Wasserstoff dagegen bewirkt eine Spaltung in Toluidin und p-Leukotoluidin. Da das letztere sich ganz wie eine Leukobase verhält, versuchte ich nun aus ihr das Oxydationsproduct zu gewinnen, um zu sehen, ob auch dieses, wie das Leukotoluidin dem Leukanilin, dem Rosanilin ähnlich und isomer sei.

Darstellung von p-Rostoluidin.

Durch eine alkoholische Lösung von Leukotoluidin wurde Luft geleitet, die Lösung mit Wasser verdünnt und durch Eindampfen concentrirt. Das Rostoluidin krystallisirte in rothbraunen glänzenden Blättchen mit grünlichem Reflex. Bequemer lässt sich das Rostoluidin darstellen, wenn man eine salzsaure Lösung des p-Leukotoluidins mit der berechneten Menge alkalischer Ferricyankaliumlösung oxydirt. Da voraussichtlich ein Molecül $C_{21} H_{23} N_3$ ein Atom Sauerstoff verbrauchte, so wandte ich auf 10 g. Leukotoluidin 20,5 g. Ferricyankalium und 3,6 g. Kalihydrat, oder auf 10 g. salzsaures Leukotoluidin 15 g. Ferricyankalium und 5 g. Kalihydrat an. Beim Vermischen der Lösung des salzs.

Leukotoluidins mit Ferricyankalium tritt sofort eine purpurrothe Färbung ein, gleichzeitig entsteht eine geringe Menge eines violetten Niederschlages. Nach ungefähr halbstündigem Stehen wurde die Lösung mit Natronhydrat alkalisch gemacht, wobei sich ein grünroth schimmernder harziger Kuchen abschied, der indessen schnell zu einem braunrothen sandigen Pulver zerfiel. Dasselbe wurde abfiltrirt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen und auf unglacirtem Porzellan getrocknet. Das Filtrat war schwach gelb gefärbt; aus ihm schied sich an der Luft ein Niederschlag in Gestalt rother Blättchen aus, der sich auf Zusatz von Ferricyankalium noch vermehrte; derselbe wurde ebenfalls abfiltrirt und getrocknet. Die Ausbeute an Rostoluidin betrug 75—80% vom angewandten salzs. Leukotoluidin.

Statt das salzs. p-Leukotoluidin auskrystallisiren zu lassen, kann man die im Schwefelwasserstoffstrom unter vermindertem Druck concentrirte Lösung auch mit Natronhydrat im Ueberschuss versetzen. Die Leukobase wird abfiltrirt, mit heissem Wasser gehörig ausgewaschen, auf unglacirtem Porzellan getrocknet, in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und auf dieselbe Weise oxydirt wie das salzs. p-Leukotoluidin. Wenn es sich nur um die Darstellung von p-Rostoluidin, nicht aber auch um die Gewinnung von p-Leukotoluidin handelt, ist, wie ein späterer Versuch gezeigt hat, das Concentriren der vom Zinn befreiten Lösung des salzs. p-Leukotoluidins im Schwefelwasserstoffstrom unter vermindertem Druck überflüssig. Dieselbe wird durch langsames Eindampfen concentrirt, darauf Natronhydrat im geringen Ueber-

schuss zugesetzt, der entstehende Niederschlag abfiltrirt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und auf die vorher erwähnte Weise oxydirt. Das so erhaltene Rostoluidin wurde in verdünntem Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt, auf dem Wasserbade concentrirt und zur langsamen Krystallisation bei Seite gestellt. Um das Rostoluidin analysenrein zu machen, musste es nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden.

I. 0,1560 g. der bei 100° getrockneten Substanz lieferten, mit chromsaurem Blei verbrannt:

0,430 g. CO_2 = 0,1173 g. C = 75,19% C

und

0,097 g. H_2O = 0,0108 g. H = 6,92% H

II. 0,1614 g. Substanz gaben:

0,4475 g. CO_2 = 0,1220 g. C = 75,62% C

0,1614 g. Substanz gaben:

0,100 g. H_2O = 0,0111 g. H = 6,88% H.

III. 0,1626 g. Substanz gaben:

18 ccm N (t = 10°, B = 743,5) = 12,97% N.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{21}H_{23}N_3O$	I.	II.	III.
C 75,63	75,19	75,62	—
H 6,92	6,92	6,88	—
N 12,65	—	—	12,97

Rostoluidin ist in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. viel löslicher als die Barsilowsky'sche Substanz; es schmilzt bei 150° Cels. und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Bildung von Ammoniak und Toluidin. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit purpurrother Farbe aufgenommen. Eine kaum 1 mg betragende

Quantität desselben färbt mehrere Liter angesäuerten Wassers stark violettroth. Die Salze dieser Base konnte ich, ihrer grossen Löslichkeit wegen und weil sie sich leicht zersetzten, in analysirbarem Zustand nicht erhalten.

Aus den bis jetzt beschriebenen Versuchen geht also hervor, dass man durch Oxydation auch von reinem p-Toluidin zu Substanzen gelangen kann, welche ihrer empirischen Zusammensetzung nach mit Leukanilin und Rosanilin homolog sind; sie werden sich jedoch wahrscheinlich von einem anderen Trinitrotriphenylmethan herleiten als die bis jetzt bekannten Leukaniline und Rosaniline.

Das erste Product der Oxydation von p-Toluidin, die Barsilowsky'sche Substanz, erscheint als Repräsentant einer neuen Gruppe von Azodiamidoverbindungen. Voraussichtlich werden sich Homologe von ihm, z. B.:

$$C_{19}H_{13}(NH_2)_2 - N_2 - C_6H_5$$
$$C_{19}H_{13}(NH_2)_2 = N_2 = C_7H_7$$
$$C_{20}H_{15}(NH_2)_2 = N_2 = C_6H_5 \text{ u. s. w.,}$$

aus Gemischen von Anilin und Toluidin, vielleicht auch aus Diazoleukanilin und Aminen darstellen lassen und es ist nicht unwahrscheinlich, dass in einigen Anilinfarben, z. B. im Mauvein, schon ähnlich constituirte Verbindungen vorliegen.

Zweiter Theil.

Reduction von o-Nitrotoluol durch methylalkoholisches Natron.

Nachdem Klinger gezeigt hatte, dass die Reduction von p-Nitrotoluol mit methylalkoholischem Natron einen ganz anderen Verlauf nimmt, wie die des Nitrobenzols, schien es von Interesse, das Verhalten auch der übrigen Nitrotoluole gegen das nämliche Reagens zu untersuchen. Ich habe dies bei dem leichter zugänglichen o-Nitrotoluol gethan, welches durch oft wiederholtes Fractioniren eines von Kahlbaum bezogenen Productes gereinigt worden war. Später habe ich auch ein der Einwirkung des Natriummethylats entnommenes o-Nitrotoluol verarbeitet, das bei 222—223° überging und in welchem p-Nitrotoluol, das von Natriummethylat so leicht angegriffen wird, offenbar nicht mehr enthalten sein konnte.

Die Reaction verläuft bei dem o-Nitrotoluol viel träger und bei Weitem nicht so glatt, wie unter übrigens gleichen Verhältnissen bei der p-Verbindung und bei dem Nitrobenzol, vorwiegend aber in gleichem Sinne, wie bei letzterem. Ueber das dabei entstehende o-Azoxytoluol liegen bis jetzt nur höchst mangelhafte Angaben vor.

Zuerst ein ganz allgemein gehaltenes Referat[1]) über Petriew's vergleichende Untersuchungen der Azo- und Azoxyverbindungen aus flüssigem und festem Nitrotoluol, aus dem nur hervorgeht, dass diese Verbindungen voneinander verschieden sind und sich verschieden verhalten; dann eine Correspondenz von F. Wreden aus St. Petersburg[2]), nach welcher Petriew beim Behandeln von ätherischem o-Hydrazotoluol mit unterchloriger Säure, neben dem Toluidin und einem Additionsproducte auch o-Azoxytoluol erhalten hat:

$$3\,C_{14}H_{16}N_2 + 2\,Cl_2O = C_{14}H_{16}N_2 . 2\,HCl + C_{14}H_{16}N_2 . Cl_2O + C_{14}H_{14}N_2O.$$

Letzteres soll überdies aus dem Hydrazotoluol auch durch salpetrige Säure gewonnen werden können. Angaben über Schmelzpunkt, Löslichkeit, Aussehen u. s. w. fehlen an beiden Stellen vollständig und sind auch in dem Handbuch von Beilstein, in dem man doch eine Berücksichtigung gerade russischer Quellen voraussetzen darf, nicht enthalten. Das o-Azoxytoluol durfte hiernach von mir wohl als ein unbekannter Körper betrachtet werden.

Darstellung und Eigenschaften von o-Azoxytoluol.

Anfangs habe ich o-Nitrotoluol und methylalkoholisches Natrium in den Verhältnissen, die von Klinger für Nitrobenzol und p-Nitrotoluol angegeben worden sind, aufeinander einwirken lassen. 30 Theile Natrium wurden in 500 Theilen Methylalkohol gelöst und 60

1) Ber. 1871, 934.
2) Ber. 1873, 557.

Theile o-Nitrotoluol hinzugefügt; später, nachdem sich herausgestellt hatte, dass unter diesen Umständen auch bei längerem Kochen ein beträchtlicher Theil des Nitrotoluols unangegriffen bleibt, habe ich in concentrirterer Lösung und mit mehr Natrium gearbeitet. Doch muss man dann geräumige Gefässe anwenden und darf das Nitrotoluol nur allmälig zu dem Natriummethylat hinzufügen. Als ich einmal 70 g. Natrium in 500 ccm Methylalkohol löste und dann 100 g. Nitrotoluol ziemlich schnell zusetzte, fand die Reaction mit solcher Heftigkeit statt, dass ein Theil der Flüssigkeit aus Kolben und Kühler herausgeschleudert wurde. Im Allgemeinen färbt sich die alkalische Flüssigkeit nach Zusatz des Nitrotoluols tief dunkel braunroth; um die Umsetzung möglichst vollständig zu machen, habe ich ca. 12 Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Hierauf wurde der grösste Theil des Methylalkohols abdestillirt und zum Rückstande Wasser hinzugefügt. Schwarze ölige Massen scheiden sich ab, die, von der alkoholischen Flüssigkeit getrennt, längere Zeit sich selbst überlassen blieben; rochen sie noch stark nach Nitrotoluol, so wurden sie vorher zur Entfernung desselben im Wasserdampfstrome erhitzt. Nach einiger Zeit erstarrt die Masse fast vollständig zu einem Krystallbrei, aus dem durch Abpressen auf unglacirtem Porzellan sich die syrupösen Bestandtheile entfernen lassen. Die zurückbleibenden Krystalle müssen zur Reinigung mehrmals aus verdünntem Alkohol, nöthigenfalls unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt werden; schliesslich erhält man das o-Azoxytoluol in gelbrothen Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkte 59—60° Cels.

Herr Dr. Hintze war so gütig, über die von ihm ausgeführten krystallographischen Messungen des o-Azoxytoluols Folgendes mitzutheilen:

„Krystallsystem: monosymmetrisch.

Die kleinen gelblichen Krystalle sind stets gestreckt nach der Klinodiagonale, meist tafelförmig nach der Basis, seltener nach dem Klinopinakoid, und begrenzt von

$c = (001)\ 0\ P$
$b = (010)\ \infty\breve{P}\infty$
$p = (110)\ \infty\ P$

Normalerwinkel

$b : p = 010 : 110 = 51^{\circ}\,55'$
$p : p = 110 : 1\bar{1}0 = 76^{\circ}\,10'$
$c : p = 001 : 110 = 73^{\circ}\,19'$

daraus ergibt sich das Verhältniss von

$$a : b = 0{,}84158 : 1\ .$$

und die Axenschiefe $\beta = 68^{\circ}\,37'$.

Die Ebene der optischen Axen liegt senkrecht zur Symmetrieebene, mit der Verticale etwa 19° nach hinten bildend. Doppelbrechung mässig stark und positiv."

Die braunen, alkalischen, wässerigen Flüssigkeiten, die bei dieser Darstellung entstehen, riechen gewöhnlich stark nach Isonitril; sie enthalten neben o-Toluidin und geringen Mengen von o-Azoxytoluol Ameisensäure und eine braune amorphe Säure, die sich aus ihnen beim Ansäuern ausscheidet, die ich jedoch, da sie in krystallinischem Zustande sich nicht gewinnen liess, nicht weiter untersucht habe.

Das o-Azoxytoluol, $C_6H_4\,(CH_3) — N_2O — C_6H_4\,CH_3$ lieferte bei der Verbrennung die folgenden Zahlen:

I. 0,2720 g. Substanz gaben 0,7394 g. Kohlensäure und 0,1655 g. Wasser = 74,14% C; 6,76% H.

II. 0,1340 g. Substanz gaben 14,8 ccm N (t = 5° B 740) = 13,15%.

III. 0,1273 g. Substanz gaben 13 ccm N (t = 5° B 740) = 11,8%.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{14}H_{14}N_2O$	I.	II.	III.
C 74,25	74,14	—	—
H 6,26	6,76	—	—
N 12,42	—	13,15	11,8

Es löst sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform und ähnlichen Lösungsmitteln, auch von Alkohol wird es ziemlich leicht aufgenommen. In Wasser, Säuren und Alkalien ist es so gut wie unlöslich. Dieser Versuch zeigt also, dass die Reduction des o-Nitrotoluols wesentlich anders verläuft als diejenige der p-Verbindung; Condensationen zu complicirten zusammengesetzten isolirbaren Substanzen finden hier nicht statt. Zwar bemerkt man beim Umkrystallisiren des o-Azoxytoluols, dass eine in Alkohol unlösliche, gelbe Substanz entstanden ist; die Menge derselben war indessen für eine nähere Untersuchung viel zu gering. Noch sei erwähnt, dass ein Theil des o-Nitrotoluols durch das Natriummethylat unter tiefer greifender Veränderung angegriffen wird, hierfür spricht das Auftreten von Ammoniak, welches besonders bei heftig verlaufender Reaction bemerkbar ist, der Geruch nach isonitrilartigen Körpern, die Bildung dunkel gefärbter syrupöser Substanzen. Diese machten oft die Hauptmenge des Reactionsproductes aus; meistens beträgt die Ausbeute an Azoxytoluol nur

10—20%. Da eine nähere Untersuchung der Derivate des o-Azoxytoluols nicht im Plane meiner Untersuchung lag, habe ich auf Darstellung von Chlor-, Brom-, Nitrosubstitutionsproducten desselben verzichtet. Zu seiner näheren Charakterisirung habe ich nur noch zwei seiner Umsetzungen studirt: sein Verhalten gegen Eisen bei höherer Temperatur und gegen conc. Schwefelsäure.

Reduction des o-Azoxytoluols zu o-Azotoluol.

Zum Beweis dafür, dass der von mir beschriebene Körper wirklich o-Azoxytoluol war, erschien es wünschenswerth, ihn in ein anderes, gut bekanntes o-Derivat des Toluols zu verwandeln. Ich habe ihn zu dem Zwecke in o-Azotoluol übergeführt. Dieses ist zuerst von Petriew [1]) aus o-Nitrotoluol mit Natriumamalgam oder Zinkstaub und Natronlauge gewonnen worden; dann haben es Hoogewerff und van Dorp [2]) durch Oxydation von o-Toluidin mit Chamäleon dargestellt; neuerdings endlich wurde es durch A. Müller nochmals beschrieben und von Fock gemessen [3]). Es schmilzt bei 55° [4]) und krystallisirt in monosymmetrischen dunkelrothbraunen Krystallen. Aus dem von mir beschriebenen o-Azoxytoluol liess es sich durch Destillation desselben mit der fünf- bis sechsfachen Menge Eisenpulver sehr

1) Dissertation (russisch) Odessa 1872; J. B. f. 1873, 724; Staedel'scher Jahresber. 1873, 250; Berl. Ber. 1871, 934.

2) Berl. Ber. 1878, 1203.

3) Inaugural-Dissert., Freiburg 1883, 16.

4) Die Angabe Barsilowski's, der Schmelzp. des o-Azotoluols läge bei 137°, ist durch nichts unterstützt; (Ann. 207, 119.)

leicht gewinnen. Die Ausbeute ist eine ganz ungemein gute; die Destillate, welche ausser dem o-Azotoluol noch Wasser und o-Toluidin enthalten, wurden mit verdünnter Salzsäure behandelt, das Ungelöstbleibende lieferte beim Umkrystallisiren aus Alkohol prachtvolle rothe Krystalle von o-Azotoluol, welche alle Eigenschaften besassen, die nach obigen Quellen das Azotoluol haben soll. In der salzsauren Lösung wurde das o-Toluidin durch die grüne Färbung nachgewiesen, die es mit p-Toluylendiamin und Eisenchlorid gibt.

Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf o-Azoxytoluol.

O. Wallach und L. Belli[1]) hatten gefunden, dass sich Azoxybenzol, wenn es mit conc. Schwefelsäure behandelt wird, in eine Verbindung umlagert, die dem früher von Gries[2]) und dann von Kekulé und Hidegh[3]) aus Phenolkalium und Diazobenzol gewonnenen Oxyazobenzol $C_6H_5N_2C_6H_4(OH)$ sehr ähnlich war. Dass in der That die auf beiden Wegen erhaltenen Substanzen mit einander identisch sind, wurde dann von O. Wallach und L. Kiepenheuer[4]) nachgewiesen. Da diese Umlagerung eines Azoxyderivates in eine Oxyazoverbindung bis jetzt ganz vereinzelt dastand, glaubte ich auch das Verhalten des o-Azoxytoluols gegen conc. Schwefelsäure untersuchen zu sollen.

1) B. B. 1880, 525.
2) Ann. chem. **137**, 84; **154**, 211.
3) B. B. 1870, 233.
4) Berl. Ber. 1881, 2617.

4 g. o-Azoxytoluol wurden in 50 cc. reiner conc. Schwefelsäure gelöst und auf dem Wasserbade 2 Stunden hindurch erwärmt. Dann goss ich die tief rothbraun gefärbte Lösung in Wasser, wodurch ein graubrauner Niederschlag entstand, der nach dem Trocknen 3,9 g. wog; in der schwefelsauren wässerigen Lösung waren, wie sich nach Entfernung der Schwefelsäure zeigte, nur noch Spuren organischer Substanz enthalten. Den getrockneten Niederschlag zog ich nun mit Aether aus, der sich tief rothbraun färbte und aus dem bei freiwilligem Verdunsten sich prachtvolle Krystalle von o-Azotoluol (Schm. 55°) absetzten; in Aether unlöslich blieb eine dunkelbraun gefärbte Substanz, die wieder getrocknet wurde und dann 1,5 g. wog. Diese Substanz besteht aus einem Gemisch verschiedener amorpher Säuren; sie lösen sich in fixen und kohlensauren Alkalien, ebenso in Ammoniak und kohlensaurem Ammon und lassen sich durch Mineralsäuren aus diesen Lösungen als flockige gelbbraune Niederschläge abscheiden. Zum Theil sind sie in Alkohol unlöslich; die darin löslichen hinterbleiben beim Verdunsten als amorphe gelbliche Massen, die sich nur zum Theil in kohlensaurem Alkali lösen. Obgleich nun diese Substanzen, der geringen mir zu Gebote stehenden Mengen wegen und da sie sich mit den Kriterien der Reinheit nicht darstellen liessen, nicht weiter untersucht wurden, so zeigt doch der beschriebene Versuch ganz deutlich, wie wesentlich anders als das Azoxybenzol sich das o-Azoxytoluol verhält. Auch bei diesem wird zwar die Azoxygruppe N_2O zum grössten Theil in die Azogruppe — N_2 — verwandelt; der Sauerstoff jedoch tritt nicht unter Hydroxylbildung in den Kern ein, son-

dern oxydirt offenbar die Methylgruppe. Wahrscheinlich bestehen die erwähnten Säuren aus einem Gemisch von Azo- und Azoxybenzoesäure

$$C_6 H_4 (COOH) N_2 O C_6 H_4 COOH$$

und

$$C_6 H_4 (COOH) N_2 C_6 H_4 COOH$$

und von Tolylazo- und Tolylazoxybenzoesäure

$$C_6 H_4 (CH_3) N_2 C_6 H_4 COOH$$

und

$$C_6 H_4 (CH_3) N_2 O C_6 H_4 COOH.$$

Die von Klinger[1]) beschriebene Tolylazobenzoesäure

$$CH_3 C_6 H_4 N_2 C_6 H_4 COOH,$$

welche bei Einwirkung von Natriummethylat auf ein Gemisch von Nitrobenzol und Nitrotoluol sich bildet, konnte unter ihnen nicht aufgefunden werden.

---

1) Ber. Ber. 1883, 945.

Dritter Theil.

m-Dintroazoxybenzol

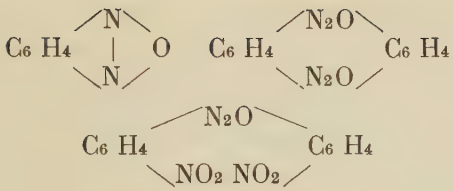
$C_6 H_4 (NO_2) — N_2O — C_6 H_4 (NO_2)$.

Nachdem die Einwirkung methylalkoholischen Natrons auf Nitrobenzol, o- und p-Nitrotoluol untersucht worden war und sich gezeigt hatte, dass in diesen drei Fällen entweder die direct erhaltenen Producte oder doch die Derivate derselben sich wesentlich voneinander unterscheiden — schien es von Interesse, das Verhalten von Nitroverbindungen, in denen neben der Nitrogruppe noch andere Gruppen als (CH_3) vorhanden sind, gegen das oben erwähnte Reagenz zu studiren.

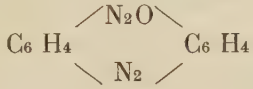
Ich habe in dieser Hinsicht das m-Dinitrobenzol untersucht. Die Reaction zwischen ihm und alkoholischem Alkali ist zwar bereits von Michler[1]) mit sehr ungünstigem Erfolg untersucht worden; doch hatte Michler mit äthylalkoholischen Lösungen gearbeitet; es war also Hoffnung vorhanden, dass auch hier bei Anwendung von Methylalkohol die Umsetzung günstiger verlief. Der Theorie nach können bei dieser Reaction sehr verschiedene Verbindungen entstehen; entweder die Azoxykörper

---

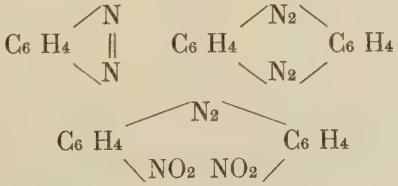
1) Ber. Ber. 1874, 423.



oder die Azo-azoxyverbindung



oder auch, bei sehr weitgehender Reduction, die den obigen Azoxykörpern entsprechenden Azoverbindungen



In der That verläuft die Reaction je nach der Concentration und Menge der alkalischen Lösung in verschiedener Weise.

Zuerst habe ich constatirt, dass bei Anwendung äthylalkoholischer Lösungen oder von solchen die neben Aethylalkohol die gleiche Menge Methylalkohol enthielten, die Umsetzung fast so verläuft, wie Michler beschreibt; es entstehen dunkel gefärbte, zum Theil saure Substanzen, deren weitere Untersuchung ich nicht für lohnend hielt.

Wesentlich anders dagegen gestaltete sich der Vorgang, als ich mit methylalkoholischem Natron arbeitete. Indessen kommt es auch hier noch sehr darauf an, in welcher Menge und Concentration man dieses anwendet.

Als ich 30 Theile Natrium in 350 cc. Methylalkohol löste und dann eine Lösung von 50 Theilen m-Dinitrobenzol in 350 cc. Methylalkohol damit mischte, fand eine heftige Reaction statt, wobei sich die Flüssigkeit dunkelbraun färbte. Nach 24stündigem Erhitzen hatte sich ein gelbbrauner Niederschlag abgesetzt, der sich durch seine grosse Schwerlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln der Reinigung entzog und der deshalb von mir nicht weiter untersucht wurde. Viel günstiger gestaltete sich das Resultat, als ich in folgender Weise verfuhr.

5 Theile Natrium wurden in 100 cc. Methylalkohol und 10 Theile Dinitrobenzol in 150 cc. Methylalkohol gelöst. Beim Vermischen Reaction wie angegeben. Vom Niederschlag, der sehr hell aussieht, wurde die Flüssigkeit nach 24stündigem Kochen am Rückflusskühler abfiltrirt. Vom Filtrate wurde der Alkohol grösstentheils abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Hierdurch fiel ein weissgelber Körper, welcher abfiltrirt wurde. Derselbe ist offenbar ein anderer Körper, wie der beim oben beschriebenen Versuch entstandene. Beim Waschen mit Alkohol nimmt er eine schwach gelbliche Farbe an und lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle, aus Eisessig oder aus conc. Salpetersäure reinigen. Dieser Körper besteht, wie die Analyse zeigte, aus m-Dinitroazoxy-benzol $C_6H_4(NO_2) — N_2O — C_6H_4(NO_2)$.

I. 0,1810 g. Substanz gaben 0,3333 g. Kohlensäure und 0,0538 g. Wasser = 50,22 % C und 3,31 % Wasserstoff.

II. 0,3555 g. Substanz gaben 0,6580 g. Kohlensäure und 0,1000 g. Wasser = 50,40 % C und 3,10 % H.

III. 0,0975 Substanz gaben 15,1 ccm N (t = 3° Cels., B = 756,84 mm.) = 19,16 % N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{12} H_8 N_4 O_5$		
C 49,95 %	50,40 %	50,22 %
H 2,78 %	3,10 %	3,31 %
N 19,49 %	19,16 %	—

Das aus Alkohol krystallisirte m-Dinitro-azoxybenzol besteht aus sehr kleinen, weissgelben Nädelchen, die bei 140° zusammensintern und bei 141—142° schmelzen. Aehnlich krystallisirt es auch aus heisser conc. Salpetersäure, von der es, ohne verändert zu werden, aufgenommen wird; aus der eisessigsauren Lösung scheiden sich beim Erkalten weissgelbe Krystallwarzen ab. Aus heissem, mit Toluol vermischtem Alkohol erhielt ich die neue Verbindung in langen hellgelben Nadeln, denen des m-Dinitrobenzols gleichend; auch diese Nadeln schmolzen bei der angegebenen Temperatur. In Toluol und Benzol, ebenso in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löst sich m-Dinitroazoxybenzol ziemlich leicht; von kalter conc. Schwefelsäure wird es, ohne verändert zu werden, mit gelber Farbe aufgenommen; auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung scheidet es sich wieder ab. Beim Erwärmen färbt sich die Lösung in conc. Schwefelsäure rothgelb und enthält dann ein Dinitroazophenol, welches sogleich beschrieben werden soll.

Die vorhergehenden Versuche zeigen, dass nur bei Einwirkung stark verdünnten Natriummethylalkoholats das krystallisirbare Dinitroazoxybenzol entsteht; die unlöslichen, braun gefärbten Producte, die sich bei Anwendung anderer Concentration und Menge von Natron

bilden, enthalten vermuthlich eine Diazoxyverbindung, an deren Bildung sich mehr wie zwei Molekule Dinitrobenzol betheiligt haben dürften, z. B.

$$\begin{matrix} & N_2O - C_6H_4 - N_2O\diagdown & \\ C_6H_4 & & C_6H_4 \\ & \diagdown N_2O - C_6H_4 - N_2O\diagup & \end{matrix}$$

Die nähere Untersuchung dieser Producte ist jedoch vor der Hand unterblieben.

Oxyazo-dinitro-benzol.

Wie ich bereits oben erwähnte, löst sich Dinitroazoxybenzol mit rothbrauner Farbe in conc. Schwefelsäure auf. Zur Darstellung des dabei entstehenden Oxyazo-dinitro-benzols verfuhr ich wie folgt. 4 Theile m-Dinitroazoxybenzol und 80—90 Theile conc. Schwefelsäure wurden erst eine Zeit lang auf dem Wasserbade und schliesslich, nachdem völlige Lösung eingetreten war, auf 130—140° erwärmt. Die Flüssigkeit färbte sich hierbei tief braunroth. Wenn eine Probe auf Zusatz von Wasser einen gelblichen Niederschlag gibt, der sich in verdünnter Natronlauge vollständig löst, ist die Umsetzung vollendet. Ich liess dann die Lösung erkalten und goss sie hierauf nach und nach und unter Umrühren in kaltes Wasser; das Dinitroazophenol scheidet sich dabei in hellgelben Flocken ab. Dieselben wurden abfiltrirt, gewaschen und dann bei 100° getrocknet; hiernach betrug ihr Gewicht 3,5 Theile. Neben diesem Phenol bildet sich noch in sehr geringer Menge eine in Wasser leicht lösliche Substanz, wahrscheinlich eine

Sulfosäure, zu deren Untersuchung mir jedoch das Material mangelte. Das neue Dinitroazophenol ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich; auch von verdünnter Natronlauge wird es leicht zu einer rothbraunen Lösung aufgenommen; auf Zusatz von conc. Natronlauge zu derselben bildet sich ein flockiger, rother, aus dem Natronsalze bestehender Niederschlag. Aus verdünntem Alkohol scheidet sich das Dinitroazophenol in braungelben Kryställchen unbestimmter Form ab, die sich zu einem rothgelben Pulver zerreiben lassen. Es schmilzt bei 172—173°.

0,232 g. Subst. gaben 0,4250 g. CO_2 = 0,11591 C = 49,96%
und 0,0689 g. H_2O = 0,00767 g. H = 3,30%

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12} H_8 N_4 O_5$	
C 49,95%	49,96%
H 2,78%	3,30%

Setzt man zu einer Lösung des Natriumsalzes salpetersaures Silber, so erhält man das Silbersalz als einen rothen, krystallinischen Niederschlag. Bei 100° getrocknet besitzt es die Zusammensetzung

$C_6 H_4 (NO_2) — N_2 — C_6 H_3 (NO_2) O Ag.$

0,3699 g. des Agsalzes, bei 100° getrocknet,
gab 0,0982 g. Ag = 27,35% Ag.
0,5658 g. Substanz, bei 100° getrocknet,
gab 0,1560 g. Ag = 27,76%.

Berechnet für:	Gefunden:
$NO_2 C_6 H_4 — N_2 — C_6 H_3 NO_2 (O Ag)$	
27,31% Ag	27,76% Ag
	27,35% Ag

Schliesslich sei es erlaubt, die Resultate vorstehender Arbeit nochmals zusammen zu fassen.

I. Die bei der Oxydation von p-Toluidin mit Ferricyankalium einerseits und der Reduction von p-Nitrotoluol mit Natriumalkoholat andererseits sich bildenden Producte, stehen in keiner näheren Beziehung zu einander.

II. Bei der Oxydation von p-Toluidin entsteht eine Azodiamidoverbindung $C_{21} H_{21} N_2 — N_2 — C_7 H_7$, aus welcher durch gelinde Reduction die Hydrazoverbindung $C_{21} H_{21} N_2 — N_2 H_2 — C_7 H_7$ gewonnen werden kann.

III. Durch stärkere Reduction spaltet sich die Azodiamidoverbindung in p-Toluidin und Leukotoluidin $C_{21} H_{23} N_3$.

IV. Aus letzterem erhält man durch Oxydation das mit Pararosanilin und Rosanilin homologe Rostoluidin $C_{21} H_{23} N_3 O$, welches jedoch nur ein sehr schwacher Farbstoff ist.

V. Aus o-Nitrotoluol werden durch Natriummethylalkoholat o-Azoxytoluol und Azo- resp. Azoxysäuren erhalten.

VI. Das o-Azoxytoluol verwandelt sich durch conc. Schwefelsäure nicht in o-Oxyazotoluol um, sondern zerfällt unter Bildung von o-Azotoluol und Azo- resp. Azoxysäuren.

VII. Aus m-Dinitrobenzol konnte durch Natrium-methylalkoholat m-Dinitro-azoxy-benzol gewonnen werden und aus letzterem durch conc. Schwefelsäure.

VIII. m-Dinitro-oxyazobenzol.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Privatdocenten Dr. H. Klinger im Wintersemester 1883 begonnen und im Wintersemester 1884 vollendet im chemischen Institute der Universität Bonn.

Freudig benutze ich die Gelegenheit, meinen verehrten Lehrern, den Herren Geheimen Regierungs-Rath Professor Dr. A. Kekulé, Professor Dr. O. Wallach und Privatdocent Dr. H. Klinger innigsten Dank auszusprechen für die freundliche Leitung und Unterstützung meiner Studien.